

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/001510 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/38, 7/11, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007354

(22) 国際出願日: 2003年6月10日 (10.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-181127 2002年6月21日 (21.06.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラリアント  
インターナショナルリミテッド (CLARIANT  
INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH-4132 ムッテン  
ツ 1 ロートハウスシュトラッセ 61 Muttentz (CH).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秋山 靖  
(AKIYAMA, Yasushi) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県 小笠  
郡大東町 千浜 3810 クラリアントジャパン株  
式会社内 Shizuoka (JP). 高野 祐輔 (TAKANO, Yusuke)  
[JP/JP]; 〒437-1496 静岡県 小笠郡大東町 千浜  
3810 クラリアントジャパン株式会社内  
Shizuoka (JP). 高橋 清久 (TAKAHASHI, Kiyohisa)[JP/JP]; 〒437-1496 静岡県 小笠郡大東町 千浜  
3810 クラリアントジャパン株式会社内  
Shizuoka (JP). 洪 聖恩 (HONG, Sung-Eun) [KR/JP]; 〒  
437-1496 静岡県 小笠郡大東町 千浜 3810 クラリ  
アントジャパン株式会社内 Shizuoka (JP). 岡安 哲雄  
(OKAYASU, Tetsuo) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県 小笠  
郡大東町 千浜 3810 クラリアントジャパン株式  
会社内 Shizuoka (JP).(74) 代理人: 鐘尾 宏紀, 外 (KANAOKI, Hiroki et al.); 〒  
101-0063 東京都千代田区 神田淡路町 2丁目 10番  
14号 ぱんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo  
(JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PREVENTING DEVELOPMENT DEFECT AND COMPOSITION FOR USE IN THE SAME

(54) 発明の名称: 現像欠陥防止プロセスおよびそれに用いる組成物

(57) Abstract: A composition for preventing development defects which contains (1) a salt of a C<sub>4-15</sub> perfluoroalkylcarboxylic acid, C<sub>4-10</sub> perfluoroalkylsulfonic acid, or perfluoroadipic acid with ammonium, a tetraalkylammonium, or a C<sub>1-4</sub> alkanolamine or (2) a salt of an inorganic acid with a quaternary fluoroalkylammonium salt, and in which the acid/base equivalent ratio is from 1/1 to 1/3. This composition is applied to a positive-acting chemical amplification type photoresist film formed on a substrate having a diameter as large as 8 inches or more. Before and/or after application of the composition for preventing development defects, the chemical amplification type photoresist film is baked. This photoresist film is subjected to exposure and post-exposure baking and is then developed. Thus, the decrease in photoresist film thickness through development can be larger by 100 to 600 Å than that in the case where the composition for preventing development defects is not applied. Development defects on substrates having a diameter as large as 8 inches or more are diminished, and resist patterns having a satisfactory sectional shape free from T-top or the like are formed.(57) 要約: 8インチ以上の大口径基板上に形成されたポジ型化学増幅型フォトリソ膜上に、酸と塩基の当量比が1:1~1:3として形成された(1) C<sub>4</sub>~C<sub>15</sub>のパーフルオロアルキルカルボン酸、C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>のパーフルオロアルキルスルホン酸あるいはパーフルオロアジピン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩またはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルカノールアミン塩、または(2) 無機酸のフッ素化アルキル4級アンモニウム塩を含む現像欠陥防止用組成物を塗布し、前記現像欠陥防止用組成物を塗布する前および/または塗布後に化学増幅型フォトリソ膜をベークした後、露光、露光後ベークを行い、現像する。これにより、現像欠陥防止用組成物を塗布しない場合に比べ現像処理後のフォトリソ膜の膜厚の減少量が、更に100Å~600Å大きくされ、8インチ以上の大口径基板における現像欠陥が低減されるとともに、T-トップ形状などのない良好な断面形状のレジストパターンが形成される。

WO 2004/001510 A1

## 明 細 書

現像欠陥防止プロセスおよびそれに用いる組成物

## 5 技術分野

本発明は、ポジ型の化学増幅型フォトレジストを用いて、良好な形状を有するレジストパターンを形成する方法およびこの方法に用いられる現像欠陥防止用組成物に関する。更に詳しくは、ポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜が形成された大口径基板を露光後現像してレジストパターンを形成する際に、大口径基板全域にわたり形状の良好なレジストパターンを形成することができるレジストパターンの形成方法およびこの方法に用いられる現像欠陥防止用組成物に関する。

## 背景技術

15 半導体素子の製造においては、シリコンウエハーなどの基板上にフォトレジスト膜を形成し、これに活性光線を選択的に照射した後、現像処理を行い、基板上にレジストパターンを形成するリソグラフィー技術が応用されている。

近年、L S I においてより高い集積度を得るために、リソグラフィープロセスにおける加工線幅の微細化が急速に進められている。この加工線幅の微細化を進めるに際し、フォトレジスト、反射防止膜、露光方法、露光装置、現像剤、現像方法、現像装置等をはじめとして、リソグラフィーのあらゆる工程、使用材料について様々な提案がなされている。例えば、特許第 2 6 4 3 0 5 6 号公報や、特開平 7 - 1 8 1 6 8 5 号公報  
25 には、レジスト層上に低屈折率であるフッ素含有化合物を含む表面反射防止膜を設け、これによりレジスト表面からの反射光によるレジストパ

ターン形成への悪影響を防止することが記載されている。レジスト層上に反射防止膜を設けると、レジスト膜厚対感度曲線の振幅の幅が小さくなり、レジスト層の膜厚がばらついた場合でも、感度ばらつきが小さくなり、ひいては寸法ばらつきが小さくなるという利点がある。また、表面反射防止膜を用いると、入射光と反射光或いは反射光同士の干渉によるスタンディングウェーブを低減できるという利点もある。昨今では下地基板の平坦化を行い、前述のような、膜厚ばらつきによる寸法ばらつきを押さえるとか、マスクパターンをレジストの寸法ばらつきに応じて予め微調整するなど、表面反射防止膜を設けることなく所望の線幅のレジストパターンを形成する工夫もなされている。

また、露光装置についてみると、高微細化に有効な短波長光源を用いるプロセス、すなわちKrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）等の遠紫外線やさらにはX線、電子線を露光光源として用いる方法が提案され、一部実用化されつつある。

一方では、半導体集積回路製造における歩留まり向上が極めて重要な問題として関心を集めている。歩留まりを決定する要因は数多くあるが、レジストによりパターンを形成する際のパターンの形成不良もその一因として挙げられる。このレジストパターンの形成不良の原因としては、レジスト中或いはレジスト表面に付着した塵に起因するもの、クリーンルーム中の浮遊化学種によるレジストの劣化、レジストなどの塗付不良、現像不良等が挙げられる。クリーンルーム中の浮遊化学種によるレジストの劣化の例としては、例えば、化学増幅型フォトリソレジストを用いるプロセスが挙げられる。このプロセスでは、化学増幅型フォトリソレジストが、雰囲気中に存在する酸性物質、塩基性物質および水分の影響を敏感に受ける。このため、露光からPEB（ポスト エクスポージャー バーク）までの放置時間が長くなったり（ポスト エクスポージャー ディレ

イ：PED)、レジストとのインターミックスによって、ポジ型フォトレジストの場合にはレジストパターンの形状がT字型形状（Tトップ）になったり、ネガ型フォトレジストの場合は丸みをおびた形状（ラウンドトップ）になり、パターンの寸法変動が発生する問題がある。

5       また、レジスト膜現像時の欠陥についても近年問題化している。このような現像時の欠陥としては、ラインアンドスペース系レジストにおけるスカムやコンタクトホール系レジストにおける開口不良等が挙げられる。コンタクトホールの開口不良の原因はいくつか考えられるが、中でも、現像後の残渣による開口不良が最も一般的である。これらの欠陥の  
10      原因としては、現像液がレジスト膜面に接触する際、水を主成分とする現像液のレジスト膜面への接触が不十分で、露光部の現像液に対する溶解が十分に行われず、本来開口するはずの個所が開口不良になってしまうことが挙げられる。また、現像液に対する難溶物が、現像後の水リンス時にレジスト表面に再付着することも考えられる。

15      更に、微細化するためにはレジストのコントラストを上げる必要がある。一般的に、コンタクトホール系レジストのコントラストを向上させるためには、例えばポジ型化学増幅型フォトレジストにおいては、主成分であるポリマーの親水性基の保護率を上げる手法が用いられる。しかし、保護率を上げると、膜面は疎水性になり易く、現像液の濡れ性も低下する。  
20

上記のような問題を解決するために種々の検討が行われている。例えば特開平9-246166号公報には、フォトレジスト表面をプラズマ処理して親水性に変化させ、これにより現像液に対するレジストの濡れ性を改善し、現像欠陥を低減する提案がなされている。しかしながら、  
25      この方法では、新たにプラズマ処理するための装置導入が必要となるとともに、スループットの低下も問題となる。

また、現像シーケンスを最適化することにより、現像欠陥を低減する試みも数多く行われている。例えば、特公平4-51020号公報には、現像液にアセチレンアルコール系界面活性剤を添加し、ポジ型レジストへの現像液の濡れ性を向上させ、これにより現像欠陥のないパターンを形成することが記載されている。この方法によりある程度の効果を得ることができるものの、前述のような化学増幅型フォトレジストによる超微細加工においては、効果が十分とまではいえないのが現実である。また、特開昭61-179435号公報には、現像液の濡れ性の欠如に起因する現像欠陥を防止するために、現像液に界面活性剤を添加する方法、レジスト膜表面をプラズマ処理する方法とともに、現像液との濡れ性を向上させる表面コーティングを行ってもよいことが記載されている。

化学増幅型フォトレジスト膜上に、現像欠陥を低減させるための表面コーティングを行う場合、この現像欠陥を低減させるためにコーティングされた表面コーティング組成物が化学増幅型フォトレジストと相溶性であると、エッチングプロセスにおいて支障をきたしてしまうようなラウンドトップ形状やT-トップ形状になってしまう恐れがある。例えば、特許第2643056号公報には、フォトレジスト膜上に反射防止膜を形成するための反射防止コーティング用組成物として、水溶性ポリマーバインダーと水溶性フルオロカーボン化合物（パーフルオロカルボン酸、パーフルオロスルホン酸の4級アンモニウム塩など）により構成されるものが開示されている。しかしながら、該公報には、現像後の化学増幅型フォトレジストの膜厚減少量のコントロールについての言及は無く、また該公報に記載された反射防止コーティング組成物を用いる場合、フォトレジストとして化学増幅型フォトレジストを用いると、ポジ型フォトレジストの場合にはレジストパターンの形状がT字型形状（T-トップ）になったり、ネガ型フォトレジストの場合は丸みをおびた形状（ラ

ウンドトップ) になる傾向があり、これによりパターンの寸法変動が発生する問題がある。

更に、昨今のシリコンウェハーなどの基板の大口径化により発生する膜厚均一性、現像均一性の問題が、更に微細化を難しくすると言われている。例えば、従来シリコンウェハー上のレジスト膜の現像にはパドル現像法が広く採用されている。パドル現像では、基板上のレジスト膜上に現像液が滴下され、基板をスピンさせることによりレジスト膜全域に現像液の薄膜が形成され現像が行われる。しかし、この時ウェハーの中心部と周縁部では現実には周速に差が生じ、これにより膜面の速度に差が生じ、ウェハー中心部と周縁部における現像条件に差が生じる。このとき、特にレジストとして化学増幅型フォトレジストを用い、8インチ以上のような大口径基板を処理する際には、従来の6インチ以下の基板上のレジスト膜の処理の際にはあまりみられない周縁部の現像欠陥の発生が起こる場合がある。

したがって、半導体集積回路製造等における歩留まり向上のためには、シリコンウェハーなどの基板の大口径化に伴う基板周縁部の化学増幅型フォトレジストの現像欠陥を含め現像時の現像欠陥の低減を図るとともに、レジストパターンの微細化に対応するべく、現像後T-トップ或いはラウンドトップなどの形状不良のパターンが形成されないレジストパターンの形成方法が強く要望されている。

このような現像欠陥を低減する方法として、特開2002-6514号公報には、化学増幅型フォトレジスト膜上にフッ素系界面活性剤を含有する現像欠陥低減用組成物を塗布し、露光、現像後の化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量を、この現像欠陥低減用組成物を塗布しない場合に比べて更に10 Å～500 Å大きくし、これにより現像欠陥のないパターンを形成できることが記載されている。この公報には、ポジ型

の化学増幅型フォトレジストの現像欠陥低減用組成物に含有される界面活性剤として、有機酸と塩基との組成比を酸過剰として界面活性剤を形成し、界面活性剤中に少なくとも酸が残存するものを用いることが開示されているが、この現像欠陥低減用組成物によっては現像後のフォトレジストの膜減量を大きくすることが難しく、膜減量を大きくしないとT-  
5    ートップなどの解消が難しいような場合には、形状の良好なパターンの形成に限界があるとともに、膜減量の定量的なコントロールを行うことができることの言及もないことから、矩形状の良好なパターンとするための最適の膜減量に対応した現像欠陥低減用組成物を得ることが難しい  
10    という問題がある。

本発明は上記のような状況に鑑み、現像欠陥防止用組成物を用いて、8インチ以上の大口径基板における現像時の特にポジ型の化学増幅型フォトレジストにおける現像欠陥を低減させ、また処理雰囲気の影響および表面コーティングとレジストとのインターミックスなどにより引き起  
15    こされる、エッチング工程に不都合なT-ートップなどのパターン形状の劣化を起さないレジストパターンを形成する方法において、従来の方法に比べ、現像後の膜減量をより大きくすることができるとともに、膜減量のコントロールを行うことができる現像欠陥防止用組成物を用いることにより、大口径基板における現像欠陥の発生および現像後のパターン  
20    形状を最適膜減量で改善することができ、また最適膜減量への対応も容易であるレジストパターンの形成方法、およびこの方法において用いられる現像欠陥防止用組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、研究、検討を行った結果、基板上に形成されたポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜上に特定のフッ素系界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を塗布し、表面を親水化した後、露光、現像してレジストパターンを得るパターン形成方法において、現像欠陥防止用  
25

組成物に含有される界面活性剤を形成する際に、界面活性剤を構成する酸と塩基の量を酸に比べ塩基の当量を過剰とすれば、ポジ型フォトレジストの現像後のレジストの膜減量を増大化することができ、かつこのときの塩基の使用量の増減により現像後のフォトレジストの膜減量のコントロールを行うことができることを見出し、本発明に至ったものである。

#### 発明の開示

本発明は、８インチ以上の基板上にポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜上に界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を塗布する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程および前記現像欠陥防止用組成物を塗布する工程の少なくともいずれかの工程の後においてベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を選択的に露光する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を露光後ベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜の現像を行う工程とを含み、現像処理後の前記化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量を、現像欠陥防止用組成物を塗付しない場合に比べて更に  $100\text{ \AA} \sim 600\text{ \AA}$  大きくするレジストパターンの形成方法であって、前記界面活性剤が、(１)  $C_4 \sim C_{15}$  のパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩または  $C_1 \sim C_4$  のアルカノールアミン塩、(２)  $C_4 \sim C_{10}$  のパーフルオロアルキルスルホン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩または  $C_1 \sim C_4$  のアルカノールアミン塩、(３) パーフルオロアジピン酸の４級アンモニウム塩、および(４) 硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ化水素酸から選ばれた少なくとも一種の無機酸のフッ素化アルキル４級アンモニウム塩、よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、かつ前記界面活性剤は、該界面活性剤を構成する酸と塩基の当量比が



1 : 1 ~ 1 : 3 の比で形成されたものであることを特徴とするレジストパターンの形成方法である。

また、本発明は、8インチ以上の基板上にポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜上に界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を塗布する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程および前記現像欠陥防止用組成物を塗布する工程の少なくともいずれかの工程の後においてベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を選択的に露光する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を露光後ベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜の現像を行う工程を含み、現像処理後の前記化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量を、現像欠陥防止用組成物を塗付しない場合に比べて更に  $100\text{ \AA} \sim 600\text{ \AA}$  大きくするレジストパターンの形成方法に用いられる、界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物であって、前記界面活性剤が、(1)  $C_4 \sim C_{15}$  のパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩または  $C_1 \sim C_4$  のアルカノールアミン塩、(2)  $C_4 \sim C_{10}$  のパーフルオロアルキルスルホン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩または  $C_1 \sim C_4$  のアルカノールアミン塩、(3) パーフルオロアジピン酸の4級アンモニウム塩、および(4) 硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ化水素酸から選ばれた少なくとも一種の無機酸のフッ素化アルキル4級アンモニウム塩、よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、かつ前記界面活性剤は、該界面活性剤を構成する酸と塩基の当量比が 1 : 1 ~ 1 : 3 の比で形成されたものであることを特徴とする現像欠陥防止用組成物である。

発明の具体的態様

以下、本発明を更に詳細に述べる。

本発明のレジストパターン形成方法においては、現像処理後の前記ポジ型化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量が、現像欠陥防止用組成物を該化学増幅型フォトレジスト膜上に塗付しない場合に比べて、更に100 Å～600 Å大きくされる。フォトレジスト膜の現像処理後の膜減量をこのように大きな量とするため、本発明においては、現像欠陥防止用組成物に含有される上記(1)～(4)に記載の界面活性剤を形成する際に、酸の当量数に対し塩基の当量数が過剰とされる。

これら本発明の現像欠陥防止用組成物に含有される前記界面活性剤(1)～(3)を形成する際に用いられる有機酸は、官能性フルオロカーボン化合物、特に、パーフルオロアルキルカルボン酸、例えばC<sub>4</sub>～C<sub>15</sub>のパーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、例えばC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>のパーフルオロアルキルスルホン酸、およびパーフルオロアジピン酸が好ましいものとして挙げられる。また塩基としては、アンモニア、アミン、および、水酸化アルキル第4級アンモニウムが挙げられ、特にアンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、およびC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルカノールアミンが好ましいものとして挙げられる。これら有機酸とアミン、水酸化アルキル第4級アンモニウムあるいはアンモニアなどの塩基は水溶液中で混合され、有機酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、例えばテトラメチルアンモニウム塩、またはアミン塩、例えばC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルカノールアミン塩とされる。また、上記界面活性剤(4)については、例えば酸として硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ化水素酸等の無機酸が用いられ、一方塩基としてフッ素化アルキル第4級アンモニウム水酸化物等が用いられて形成される。

本発明においては、これら界面活性剤は、該当する酸と塩基の所定量を水に溶解することにより形成される。このとき、形成される界面活性

剤の量は、水溶液中 0.1 重量%～25 重量%、更に好ましくは 2～4 重量%水溶液とされて現像欠陥防止用組成物として用いられるか、この水溶液に更に必要に応じ添加剤が溶解されて現像欠陥防止用組成物として用いられる。なお、前記界面活性剤含有水溶液は、まず前記界面活性剤を高濃度で含む水溶液を形成し、必要に応じ添加剤などを含む水溶液にこの高濃度界面活性剤水溶液を加えることにより、あるいは逆に、高濃度界面活性剤水溶液を必要に応じ添加剤などが溶解された水溶液により希釈することにより、濃度が調整されて製造されてもよい。

このとき、使用する化学増幅型フォトレジストあるいはプロセス条件を加味して、上記酸とアミン、水酸化第 4 級アンモニウム、アンモニアなどの塩基の混合割合を適宜調整し、組成物の塩基度などを調製して、膜減量を最適化することができる。すなわち、本発明においては、界面活性剤を形成する際に、酸の当量に対し塩基の当量が過剰になるように混合量が調整されるが、その際用いる塩基の量を増大させることにより、現像処理後のフォトレジストの膜減量が増大される。したがって、使用される化学増幅型フォトレジスト、あるいはプロセス条件に応じ、これら酸とアミン、水酸化第 4 級アンモニウム、アンモニアなどの塩基の混合割合を適宜調整することによって、レジストの現像時の膜減量が調整され、最適の結果を得ることができる。ポジ型の化学増幅型フォトレジストに適用される現像欠陥防止用組成物においては、酸：塩基（例えばアミン）の比は、当量比で、通常 1：1～1：3、好ましくは 1：1～1：2 である。

本発明の現像欠陥防止用組成物には、必要に応じて、性能を損なわない範囲で水溶性樹脂および各種添加剤を配合することができる。

本発明の現像欠陥防止用組成物に用いられる水溶性樹脂としては、例えば、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（アクリル酸）、ポリ（ビニルピ

ロリドン)、ポリ ( $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸)、ポリ (ビニル  
メチルエーテル-無水マレイン酸)、ポリ (エチレングリコール-  
プロピレングリコール)、ポリ (N-ビニルピロリドン-酢酸ビニ  
ル)、ポリ (N-ビニルピロリドン-ビニルアルコール)、ポリ (N-  
5 ビニルピロリドン-アクリル酸)、ポリ (N-ビニルピロリドン-  
アクリル酸メチル)、ポリ (N-ビニルピロリドン-メタクリル  
酸)、ポリ (N-ビニルピロリドン-メタクリル酸メチル)、ポリ (N-  
ビニルピロリドン-マレイン酸)、ポリ (N-ビニルピロリドン-  
マレイン酸ジメチル)、ポリ (N-ビニルピロリドン-無水マレ  
10 イン酸)、ポリ (N-ビニルピロリドン-イタコン酸)、ポリ (N-  
ビニルピロリドン-イタコン酸メチル)、ポリ (N-ビニルピロリ  
ドン-無水イタコン酸)、フッ素化ポリエーテルなどがあげられ、ポリ  
(アクリル酸)、ポリ (ビニルピロリドン)、フッ素化ポリエーテルなど  
が特に好ましいものである。

15 また、本発明の現像欠陥防止用組成物に用いられる添加剤としては、  
例えば、塗付特性の向上等を目的として添加される、非イオン系界面活  
性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤が挙げ  
られる。非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキル  
エーテル、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエ  
20 チレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなど、ポ  
リオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシ脂肪酸モノエステル、  
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アセチレ  
ングリコール誘導体などが、またアニオン系界面活性剤としては、アル  
キルジフェニルエーテルジスルホン酸のアンモニウム塩または有機アミ  
25 ン塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸のアンモニウム塩または  
有機アミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩または有

機アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸のアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキル硫酸のアンモニウム塩または有機アミン塩などが、両性界面活性剤としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリル酸アミドプロピルヒドロキシスルホンベタインなどが挙げられる。

さらに、本発明の現像欠陥防止用組成物に用いられる水としては、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により、有機不純物、金属イオン等が除去されたものが好ましく用いられる。

なお塗布性の向上を目的として、水に可溶な有機溶剤を水とともに用いることも可能である。水に可溶な有機溶剤としては、水に対して0.1重量%以上溶解する溶剤であれば特に制限はなく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート等の極性溶剤が挙げられる。これら具体例は単に有機溶剤の例として挙げたにすぎないので、本発明で使用する有機溶剤がこれらの溶剤に限られるものではない。

また、本発明においては、膜減量の最適化は、現像欠陥防止用組成物による最適化の外に、これとともにレジストおよび現像欠陥防止用組成物のバーク温度、バーク時間などの調整によってもよい。レジストのプリバーク温度は、その組成によって一般的に2系統がある。すなわち、一つは高エネルギーを必要とし、一般的に100～150℃程度の温度でバークする必要があるもの、これに対し前述のものに比べそれほどエネルギーが必要でない、100℃以下でバークするものがある。また、

現像欠陥防止用組成物のプリベーク温度は、一般的には溶剤を乾燥するのに十分な温度である60～100℃である。さらに、レジストの露光後ベークは、一般的には100～150℃程度である。例えば、現像後T-トップが出てしまう場合、レジストおよび現像欠陥防止用組成物のベーク温度の組み合わせとして、レジストのプリベーク温度を低めに、  
5 現像欠陥防止用組成物のプリベーク温度を100℃以上の高めにすることで実現できる場合がある。また、露光後必要に応じて、現像欠陥防止用組成物を剥離或いは溶解除去することによって、エッチングに不都合を来たす程の膜減りを低減することができる。

10 本発明における現像欠陥防止用組成物の膜厚は、該現像欠陥防止用組成物を適用しない場合に比べて膜減りが大きくなるように、化学的作用が充分である膜厚であればよく、好ましくは80～10,000Å、更に好ましくは330～990Åである。また、現像欠陥防止用組成物の塗布は、スピコートなど従来知られた任意の塗布方法により塗布する  
15 ことができる。

また、本発明においてレジストとして用いられるポジ型の化学増幅型フォトリソレジストは、公知のポジ型化学増幅型フォトリソレジストであればいずれのものでもよい。ポジ型の化学増幅型フォトリソレジストとしては、例えばポリヒドロキシスチレンをt-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーと光酸発生剤との組み合わせからなるもの(H. I t o, C. G. W i l l s o n : P o l y m. E n g. S c i., 23, 1012 (1983) 参照)をはじめとして多数のものが知られている。また、その膜厚は現像後得られたレジストパターンが、エッチング工程でのエッチングに好適に対応できるものであればよく、一般的には0.3～1.0μm程度である。  
20  
25

本発明のレジストパターン形成方法は、8インチ以上の基板上にパタ

ーンを形成する際に好適に適用される。基板としてはシリコン基板が一般的であるが、シリコン上に金属膜や酸化珪素、窒化珪素、酸窒化珪素などの酸化膜、窒化膜などの膜を有するものであってもよいことは勿論であるし、また基板材料もシリコンに限られるものでなく、従来LSIなどIC製造の際用いられている基板材料のいずれであっててもよい。

また、ポジ型化学増幅型フォトレジストの塗布、ポジ型化学増幅型フォトレジスト膜および現像欠陥防止用組成物膜のベーク、露光方法、現像剤、現像方法などは、従来ポジ型の化学増幅型フォトレジストを用いてレジストパターンを形成する際に用いることが知られたものあるいは条件であればいずれのものであっててもよい。さらに、露光工程で用いられる露光光源も、紫外線、遠紫外線、X線、電子線など任意のものでよい。

発明を実施するための最良の態様

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、これらの説明によって本発明が何等限定されるものではないことは勿論である。

#### 実施例 1

水溶性ポリマーとして重量平均分子量がポリスチレン換算で3,000のポリアクリル酸1.3重量部、有機酸としてパーフルオロオクチル酸( $C_7F_{15}COOH$ )2.0重量部、塩基として水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)0.46重量部(有機酸と塩基の当量(モル)比は1:1.04)を混ぜ合わせ、これに純水を加えて全量を100重量部とし、室温で均一に溶解させた後、 $0.1\mu m$ のフィルターを通して濾過して現像欠陥防止用組成物を得た。

一方、アセタール系のポリマーからなるクラリアントジャパン社製ポジ型フォトレジスト(AZDX3301P(「AZ」は登録商標))を、

東京エレクトロン社製スピナー（M a r k 8）にて8インチシリコンウエハーに塗布し、90℃、90秒間ホットプレートにてプリベークを行い、シリコンウエハー上に480nmのレジスト膜を形成した。膜厚は、プロメトリック社製膜厚測定装置（S M 3 0 0）を用いて測定した。

次いで、上記現像欠陥防止用組成物を上記と同じスピナーを用いてフォトレジスト膜上に塗布し、90℃、60秒間ホットプレートにてプリベークを行い、フォトレジスト膜上に450Åの現像欠陥防止膜を形成した。次にキャノン社製K r F 縮小投影露光装置（F P A 3 0 0 0 - E X 5）を用い露光を行い、次いで、ホットプレートにて110℃、60秒間、P E Bを行った。これを、現像剤としてクラリアント社製アルカリ現像液 A Z 3 0 0 M I F デベロッパー（「A Z」は登録商標、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）を用いて、23℃の条件下に1分間パドル現像し、1:1線幅比のライン/スペース形状のレジストパターンを得た。また現像後のレジストの膜厚を上記と同じ膜厚測定装置を用いて測定した。現像前のレジストの膜厚と現像後のレジストの膜厚を差し引き、この値を膜減量とした。また、形成されたレジストのパターン断面形状を、走査型電子顕微鏡（S E M）により観察した。レジストのパターン断面形状の観察結果と膜減量を下記表1に示す。

#### 実施例2～5

塩基の当量（モル）比を下記表1記載のものとする以外は実施例1と同様にして、表1の結果を得た。



表 1

	現像前膜厚 (Å)	現像後膜厚 (Å)	膜減量 (Å)	有機酸	塩基	パターン形状
実施例 1	4819	4589	230	1	1.04	ほぼ矩形
実施例 2	4789	4460	329	1	1.25	矩形
実施例 3	4796	4395	401	1	1.38	矩形
実施例 4	4837	4379	458	1	1.52	ほぼ矩形
実施例 5	4809	4299	510	1	2.00	ほぼ矩形

## 比較例 1

上記実施例 1 と同様にして、ポジ型化学増幅型フォトレジストを塗布したシリコンウェハーを準備し、現像欠陥防止用組成物を塗布しないこと以外は実施例 1 と同様にして、露光・PEB・現像を行い、実施例 1 と同様にしてレジストの断面パターン形状の観察と膜減量を測定した。結果を下記表 2 に示す。

表 2

	現像前膜厚 (Å)	現像後膜厚 (Å)	膜減量 (Å)	パターン形状
比較例 1	4801	4698	103	T-top

## 比較例 2

上記実施例 1 で用いた組成にパーフルオロオクチル酸 ( $C_7F_{15}COOH$ ) を加え、酸と塩基のモル比を 1 : 0.9 と酸過剰となるように混ぜ合わせ、純水を加え、室温で均一に溶解させた後、 $0.1 \mu m$  のフィルターを通して濾過し、実施例 1 とほぼ同濃度の界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を得た。この現像欠陥防止用組成物を用いること以外は実施例 1 と同様にし、下記表 3 の結果を得た。

## 比較例 3

パーフルオロオクチル酸と塩基のモル比を 1 : 0.95 にすること以外は、比較例 1 と同様にし、下記表 3 の結果を得た。

表 3

	現像前膜厚 (Å)	現像後膜厚 (Å)	膜減量 (Å)	酸	塩基	パターン形状
比較例 2	4820	4649	171	1	0.90	T-トップ
比較例 3	4805	4624	181	1	0.95	T-トップ

- 5      上記表 1 および表 2 から明らかなように、塩基を加えるほど膜減量が増加し、酸を加えると膜減量が減少していることが確認される。そして、これら塩基を加える割合を特定の範囲とすれば、形成されるレジストパターンの形状を大きく改善することができる。

## 10      発明の効果

- 以上詳述したように、本発明の現像欠陥防止用組成物を用いることにより、PEDやレジストとのインターミックスなどにより引き起こされる、例えば化学増幅型ポジ型レジストにおけるT-トップパターン形状が解消でき、また、基板の口径が8インチ以上の大口径においても現像欠陥の無い優れた形状のレジストパターンを形成することができる。
- 15

## 産業上の利用可能性

- 本発明の現像欠陥防止プロセスおよびそれに用いる組成物は、ポジ型化学増幅型フォトリソレジスト膜を大口径基板上に形成する際に用いられる良好なレジストパターン形成方法およびこの方法に用いられる現像欠陥防止用組成物である。
- 20

## 請 求 の 範 囲

1. 8インチ以上の基板上にポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜上に界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を塗布する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程および前記現像欠陥防止用組成物を塗布する工程の少なくともいずれかの工程の後においてベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を選択的に露光する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を露光後ベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜の現像を行う工程とを含み、現像処理後の前記化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量を、現像欠陥防止用組成物を塗付しない場合に比べて更に100 Å～600 Å大きくするレジストパターンの形成方法であって、前記界面活性剤が、(1) C<sub>4</sub>～C<sub>15</sub>のパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルカノールアミン塩、(2) C<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>のパーフルオロアルキルスルホン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルカノールアミン塩、(3) パーフルオロアジピン酸の4級アンモニウム塩、および(4) 硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ化水素酸から選ばれた少なくとも一種の無機酸のフッ素化アルキル4級アンモニウム塩、よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、かつ前記界面活性剤は、該界面活性剤を構成する酸と塩基の当量比が1 : 1～1 : 3の比で形成されたものであることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

2. 8インチ以上の基板上にポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜上に界面活性剤

を含有する現像欠陥防止用組成物を塗布する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程および前記現像欠陥防止用組成物を塗布する工程の少なくともいずれかの工程の後においてベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を選択的に露光する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を露光後ベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜の現像を行う工程を含み、現像処理後の前記化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量を、現像欠陥防止用組成物を塗付しない場合に比べて更に  $100\text{ \AA} \sim 600\text{ \AA}$  大きくするレジストパターンの形成方法に用いられる、界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物であって、該界面活性剤が、(1)  $C_4 \sim C_{15}$  のパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩または  $C_1 \sim C_4$  のアルカノールアミン塩、(2)  $C_4 \sim C_{10}$  のパーフルオロアルキルスルホン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩または  $C_1 \sim C_4$  のアルカノールアミン塩、(3) パーフルオロアジピン酸の4級アンモニウム塩、および(4) 硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ化水素酸から選ばれた少なくとも一種の無機酸のフッ素化アルキル4級アンモニウム塩、よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、かつ前記界面活性剤は、該界面活性剤を構成する酸と塩基の当量比が  $1 : 1 \sim 1 : 3$  の比で形成されたものであることを特徴とする現像欠陥防止用組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/07354

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/38, 7/11, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/38, 7/11, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/29493 A1 (Clariant International Ltd.), 03 January, 2002 (03.01.02), Full text & JP 2002-6514 A                      & EP 1306726 A1	1,2
X	JP 2001-133984 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 May, 2001 (18.05.01), Full text (Family: none)	1,2
X	JP 2002-148821 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Full text (Family: none)	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.      ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
02 September, 2003 (02.09.03)

Date of mailing of the international search report  
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/07354

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5631314 A (WAKIYA et al.), 20 May, 1997 (20.05.97), Full text & JP 8-15859 A	1,2
Y	JP 6-148896 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 27 May, 1994 (27.05.94), Par. Nos. [0015], [0025] (Family: none)	1,2
A	JP 5-326389 A (Fujitsu Ltd.), 10 December, 1993 (10.12.93), Full text (Family: none)	1,2
A	JP 2000-10294 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Full text (Family: none)	1,2
A	JP 9-325500 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 December, 1997 (16.12.97), Full text (Family: none)	1,2

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/38, 7/11, H01L21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/38, 7/11, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/01299 A1 (クラリアント インターナショナル リミテッド) 2002. 01. 03, 全文 & JP 2002-6514 A & EP 1306726 A1	1, 2
X	JP 2001-133984 A (信越化学工業株式会社) 2001. 05. 18, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 2002-148821 A (信越化学工業株式会社) 2002. 05. 22, 全文 (ファミリーなし)	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 09. 03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5631314 A (Wakiya et al.) 1997. 05. 20, 全文, & JP 8-15859 A	1, 2
Y	JP 6-148896 A (東京応化工業株式会社) 1994. 05. 27, [0015] [0025] (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 5-326389 A (富士通株式会社) 1993. 12. 10, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2000-10294 A (信越化学工業株式会社) 2000. 01. 14, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 9-325500 A (三菱化学株式会社) 1997. 12. 16, 全文 (ファミリーなし)	1, 2